I.

Über die Untersuchung der Kondensationsprodukte der Oxybenzaldehyde mit Methylphenylpyrazolon.

II.

Über einige Methenylbispyrazolone und Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der hohen philosophischen Fakultät
der Universität Basel

von

Alexander Pappas
aus Volo (Griechenland).

Frankfurt a. M., 1922.
H. Chr. Schack, Fechenheim-Mainkur.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. H. Rupe, und Dr. F. Fichter.

Basel, den 16. Mai 1922.

H. Hassinger, Dekan.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548209_0019

Einleitung.

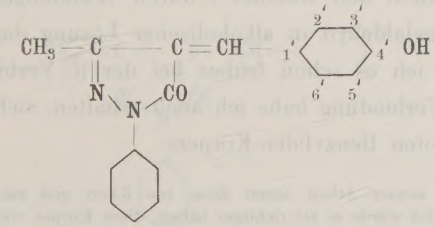
Die Einwirkung des (1) Phenyl (3) methyl (5) pyrazolons auf die freie Oxybenzaldehyde, besonders Salicylaldeyd, sowie die Untersuchung der erhaltenen Kondensationsprodukte war die Aufgabe dieser Arbeit.

Knorr[1]) zeigte in seiner Abhandlung über „Synthetische Versuche mit Acetessigester", dass das Methylphenylpyrazolon ganz ähnlich wie das Indoxyl, im Stande ist mit der Aldehydgruppe $-C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$ in Reaktion zu treten. Die erhaltenen Kondensationsprodukte entsprechen nach ihm in ihrer Konstitution den Indogeniden der Indigoreihe und stellen wie diese, gelb bis rot gefärbte Körper dar.

Tambor[2]) wies auch in seiner Abhandlung „über einige Indogenide der Pyrazolreihe" darauf hin, dass das Pyrazolon im Stande ist, auch mit Oxyaldehyden sich zu kondensieren unter Bildung sehr komplizierter Produkte, welche nicht untersucht wurden.

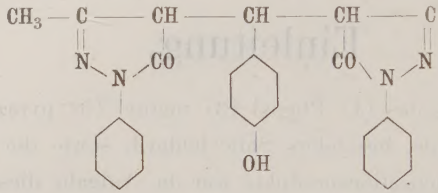
Im Gegensatz zu den freien Oxyaldehyden verläuft die Reaktion glatt, wenn man anstatt dieser die Alkyläther verwendet.

In der Tat vereinigt sich im Gegensatz zum o- und m-oxybenzaldeyd die p-Verbindung nach Tambor bis 90 %, mit Hilfe des Salzsäureverfahrens zu dem (4′) oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon,



1) Ann. 238, 172 (1887).
2) Ber. 33, 864 (1900).

einem orange roten Körper von einem Smp 226°. Bei Aenderung der Versuchsbedingungen aber erhält man ausschliesslich folgenden Körper, welcher als (4') oxybenzal bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon[1])

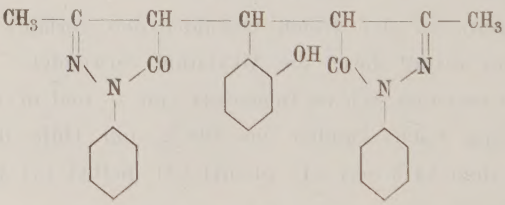


bezeichnet werden kann. Dieser bildet sich durch Einwirkung zweier alkoholischer Lösungen der beiden Komponenten bei Gegenwart von 3—4 Tropfen Natronlauge und längerem Stehen an einem kühlen Ort. Es ist dies wahrscheinlich der gleiche Körper, welcher sich beim Versuche von Tambor[2]) nur in sehr kleinen Mengen gebildet hat.

Der Körper wurde von Tambor nicht identifiziert wegen Substanzmangel.

Das Verhalten des Salicylaldehyds ist im Gegensatz zu dem p-oxybenzaldehyd ganz anders.

Die Neigung zur Bildung der weissen Verbindung: (2') oxybenzal bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon,

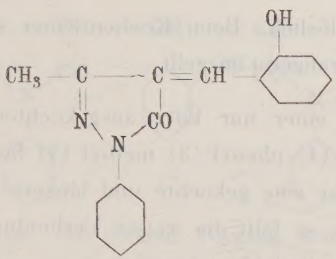


welche schon von Betti und Mundici[3]) durch ¼ stündiges Erhitzen vom Pyrazolon und Salicylaldehyd in alkoholischer Lösung dargestellt wurde, ist viel grösser als ich es schon früher bei der p-Verbindung erwähnt habe. Die gleiche Verbindung habe ich auch erhalten, siehe unten, durch Umwandlung des roten Benzyliden-Körpers

1) Ich benützte in meiner Arbeit zuerst diese von Knorr und auch von Tambor angewandte Nomenklatur. Ich würde es als richtiger halten, diese Körper von Methan abzuleiten: Di (Methyl-phenyl-pyrazolon) 4' oxyphenyl-methan:

2) Ber. 33, 867 (1900).

3) C. 1906 II. 1702 (G. It. 36 I. 178—187).



mit Alkalien.

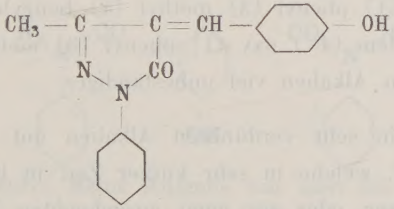
Die Ausbeute an roten Benzyliden-Körper beträgt hier höchstens 50 %. Das übrige ist die weisse Verbindung, das (2′) oxybenzal- bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon. Die Trennung der beiden Körper geschah durch Auskochen des Gemisches mit Chloroform, wobei die weisse Verbindung ganz unlöslich blieb. Die Versuche, die ich durchführte, haben gezeigt, dass es am besten ist, wenn man in der Kälte arbeitet.

Am zweckmässigsten für die Darstellung des (2′) oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolons (Ausführliches im experimentellen Teil), scheint das Salzsäure-Verfahren zu sein, in dem man als Kondensationsmittel trockenes Chlorwasserstoffgas in die Eisessiglösung einleitet.

II.

Sehr bemerkenswert ist das Verhalten dieser Körper gegen verdünnte Alkalien.

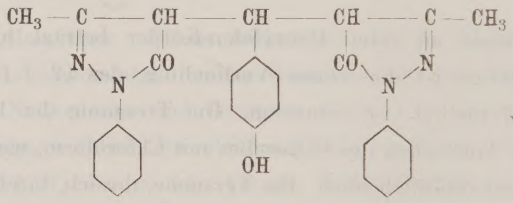
Das orangerote (4′) oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon



das von Tambor dargestellt wurde, ist in verdünnten Alkalien mit orange-

gelber Farbe leicht löslich. Beim Kochen einer solchen Lösung ändert sich die Farbe von orangerot in gelb.

Beim Ansäuern einer nur kurz ausgekochten Lösung fällt unverändert das (4′) oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon aus. Säuert man aber eine gekochte und längere Zeit stehen gebliebene alkalische Lösung an, so fällt die weisse Verbindung das (4′) oxybenzal bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon



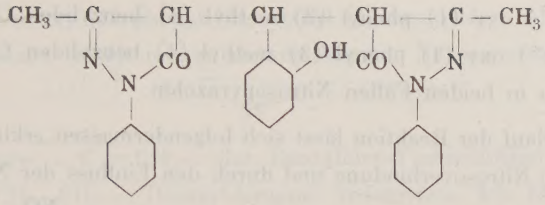
aus. Im Gegensatz dazu, ist die oben erwähnte weisse Verbindung in verdünnten Alkalien in der Kälte schwerer löslich, beim Kochen jedoch leichter.

Die Lösung weist in der Kälte eine hellgelbe und in der Wärme eine stark rote Farbe auf. Leider ist es mir nicht gelungen, die entsprechenden Salze zu isolieren.

Es wäre denkbar, dass der Effekt vielleicht ein rein thermischer ist, indem die Salze in der Hitze rot, in der Kälte hellgelb wären, was daraus zu schliessen ist, dass sowohl aus der heissen roten Lösung als auch aus kalten gelben durch Ansäuern der weisse Körper ausfällt.

Wenn man die Kondensationsprodukte des Salicylaldehyds untersucht, ist das (2′) oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon im Gegensatz zu dem (4′) oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon gegen Alkalien viel unbeständiger.

Es löst sich in sehr verdünnten Alkalien mit stark roter Farbe ziemlich leicht auf, welche in sehr kurzer Zeit in hellgelb bis farblos übergeht. Aus dieser, oder aus einer ausgekochten Lösung fällt durch Ansäuern das (2′) oxybenzal bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon



in weissen Flocken aus. Bei diesem Vorgang konstatierte man starken Geruch von Salicylaldehyd und erkennt daran somit die Aufspaltung des Moleküls. Diese Umwandlung der Benzylidenkörper zu den Oxybenzal bis phenyl methyl pyrazolonen kann man auf folgende Weise formulieren:

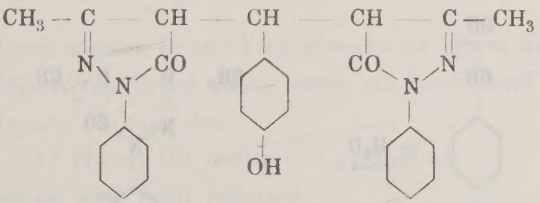
$$2\ C_{17}H_{14}N_2O_2 + 2\ HOH = 1\ C_{27}H_{24}N_4O_2 + C_6H_4\begin{matrix}CHO\\OH\end{matrix} + H_2O.$$

Man kann annehmen, dass zuerst eine Aufspaltung des Benzyliden-Körpers zu Pyrazolon und 2 Mol Oxybenzaldehyd stattfindet, worauf sich das Pyrazolon, welches mit Aldehyden eine grosse Neigung zur Bildung solcher bimolekularer Verbindungen hat, zu dem (2') oxybenzal bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon respektiv wie es oben beschrieben wurde zu dem
(4') oxybenzal bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon kondensiert.

Gegen Ammoniak oder Natriumkarbonat ist er etwas beständiger. Nur beim Erwärmen zeigt er die gleiche Reaktion.

III.

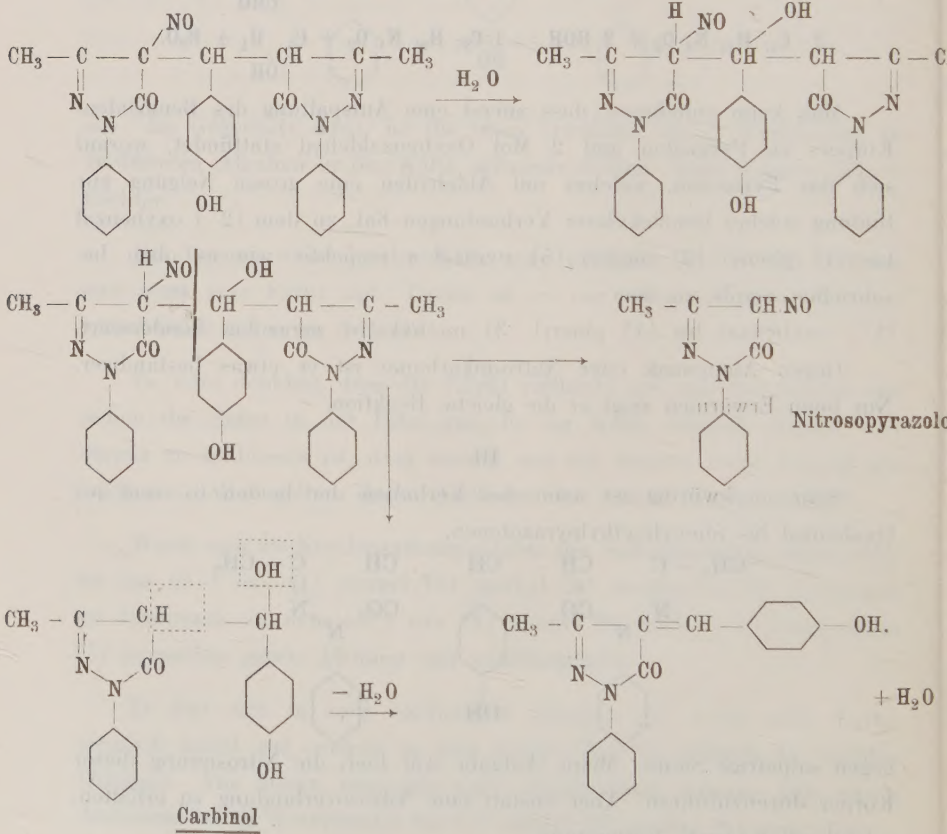
Sehr merkwürdig ist auch das Verhalten der beiden (o- und p-) Oxybenzal bis phenylmethylpyrazolonen,



gegen salpetrige Säure. Meine Aufgabe war hier, die Nitrosierung dieser Körper durchzuführen. Aber anstatt eine Nitrosoverbindung zu erhalten, erhielt ich folgende Verbindung:

Das (4') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon resp. das (2') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon und daneben in beiden Fällen Nitrosopyrazolon.

Der Verlauf der Reaktion lässt sich folgendermassen erklären: Primär entsteht eine Nitrosoverbindung und durch den Einfluss der Nitrosogruppe ist die Bindung zwischen den beiden Gruppen $-\overset{NO}{\overset{|}{C}}-CH-$ derart gelockert worden, dass durch Hydrolyse ein Zerfall in das Nitrosopyrazolon und das sekundäre Carbinol stattfand. Dieses aber spaltet leicht Wasser ab, was zur Bildung des Benzylidenderivates führt.



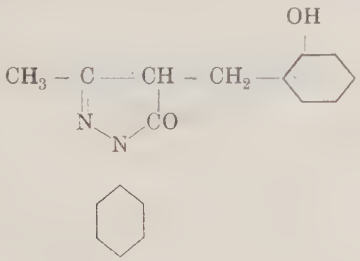
bezw. dem (2') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon. Als Nebenprodukt erhielt ich in kleinen Mengen Nitrosopyrazolon.

IV.

Die Gruppe —C=CH— der Benzyliden-Verbindungen lässt sich leicht zu —CH—CH_2— (Benzyl-Gruppe) reduzieren. Ich benützte zur Hydrierung die Methode mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung.

Aus dem (2') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon erhielt ich durch Hydrierung das

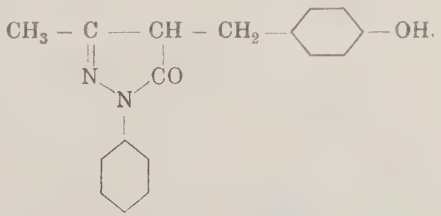
(2') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyl (5) pyrazolon



und aus dem Tambor'schen Körper:

(4') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon

das (4') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyl (5) pyrazolon.



Die erhaltenen weissen Benzyl-Verbindungen mit einem tieferen Smp. als die Benzyliden Körper selbst zeigen immer mit Ferrichlorid die charakteristische rotbraune Färbung des

(1) Phenyl (3) methyl (5) pyrazolons.

Kaliumpermanganat wird nicht reduziert.

Die Körper lösen sich in verd. Alkalien mit hellgelber Farbe leicht auf und zeigen grosse Beständigkeit.

Experimenteller Teil.

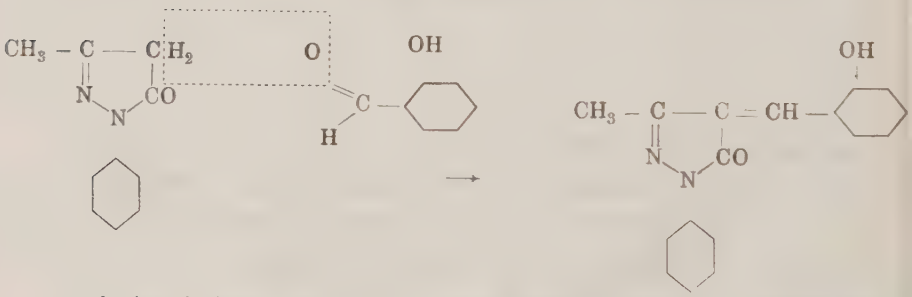
Die Kondensation des (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolons wurde nach folgenden drei Methoden durchgeführt:

I. Durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten.

II. Durch Vermischen von zwei alkoholischen Lösungen der beiden Körper bei Zusatz von 1—2 cm^3 Na-hydroxyd.

III. Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine Lösung des Pyrazolons im Eisessig.

I. (2') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon.



I. Aequivalente Mengen von Phenyl methyl pyrazolon und Salicylaldehyd wurden in ein dickwandiges Reagenzglas zusammengemischt und in einem Oelbad bis auf 150—170 ° so lange erhitzt, bis keine Wasserdampfentwicklung über der Mündung des Reagenzglases mehr stattfand. Die starkrot gefärbte glasige Masse wurde aus dem Gefäss herausgebracht und mehrmals mit Chloroform extrahiert und dann aus Alkohol umkristallisiert. Das nur einmal umkristallisierte Produkt zeigte den Smp. von 153 °—154 °. Die Ausbeute beträgt aber nur 15—20 %.

II. Aequivalente Mengen von Pyrazolon und Salicylaldehyd in etwas Alkohol (auf 1,7 gr. Pyrazolon etwt 20 cm^3 Alkohol) gelöst, wurden unter guter Kühlung zusammengemischt. In dieser alkoholischen Lösung wurde 1—2 cm^3 28—30 prozentiger Natronlauge hinzugegeben. Die klare gelbe

Lösung färbt sich sofort rot. Nach 24 stündigem Stehen an einem kühlen Ort wurde die rote Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei ein braunroter Körper ausfiel. Neben demselben fiel ein Teil als harzige rote Masse aus, welche durch kräftiges Schütteln sofort erstarrt.

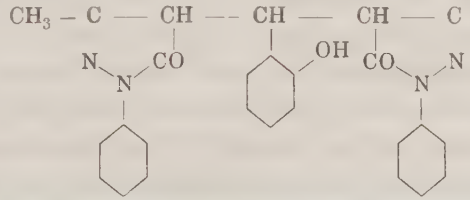
Der aus zwei Körpern bestehende Niederschlag wurde abgenutscht und mit Chloroform oder Aether extrahiert. Durch Abdunsten der stark roten Chloroformlösung erhielt ich einen roten Körper, welcher aus Alkohol umkristallisiert den gleichen Smp. 154 ° wie oben besass und welcher sich als identisch mit dem Körper der Methode I erwies.

Auch nach dieser Methode beträgt die Ausbeute höchstens 30 %.

III. 3,4 gr. Pyrazolon in 20 cm^3 Eisessig gelöst wurden mit 2,2 gr. Salicylaldehyd versetzt und unter sorgfältiger Kühlung bis zur Sättigung mit trockenem gasförmigem Chlorwasserstoffgas behandelt, wobei die Lösung eine rotbraune Farbe annahm. Der Kolben, welcher das Reaktionsgemisch enthielt, wurde gut zugestopft und an einem kühlen Ort während 24—36 Stunden stehen gelassen. Alsdann wurde das Gemisch auf Eisstücke gegossen und stark geschüttelt. Sofort fällt ein roter harziger Körper aus, welcher durch das Schütteln sich zusammenballt und welcher beim Stehenlassen erstarrt. Man lässt die wässerige Lösung über Nacht stehen und nutscht am nächsten Tag den Niederschlag ab.

Ausbeute an Rohprodukt 4,8—5 gr.

Die Trennung von dem nebenbei entstandenen (2′) oxybenzal bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon



geschah, wie bei dem ersten und zweiten Versuch mittelst Chloroform oder Aether, in welchen Lösungsmitteln der Benzyliden-Körper sehr leicht löslich ist. Aus Alkohol umkristallisiert zeigte der Körper schöne glänzende rote Nadeln mit dem Smp. von 154 °.

Der weisse Körper, welcher den Smp. 228°—229° besass, und welcher auch durch Kochen einer alkalischen Lösung der Benzylidenverbindung erhalten werden kann, welches Verfahren ich weiter unten beschreiben werde, hat sich als identisch mit dem von Betti und Mundici[1]) erhaltenen Körper erwiesen.

Die Ausbeute nach diesem Verfahren konnte etwas verbessert werden, ca. 50 %.

Analyse:

0,1260 gr. Substanz ergaben 10,9 cm^3 N bei 14° und 741 mm Hg
gefunden: 9,96 % N,
berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$ Mol. Gew. 278: 10,07 % N.

0,2137 gr. Substanz ergaben 0,5733 gr. CO_2 und 0,0995 gr. H_2O
gefunden 73,18 % C 5,21 % H.
berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O_2$ Mol. Gew. 278: 73,38% C 5,03% H.

Verhalten des Benzyliden Körpers gegen Alkalien.

Der Benzylidenkörper löst sich in konzentrierter Natronlauge ziemlich schwer, in verd. leichter auf. Die Farbe der alkalischen Lösung ist für sehr kurze Zeit rot und geht allmählich in gelb über. Durch Ansäuern einer solchen Lösung fällt unverändert der Benzylidenkörper aus. Dieser Versuch wurde auf folgende Weise durchgeführt.

Etwas von dem Körper wurde auf einem mit Filter versehenen Trichter gebracht und auf demselben mit sehr verdünntem Alkali tropfenweise versetzt, wobei er sich auflöste. Die so erhaltene rote Lösung Fess man in ein Becherglas, welches verdünnte Salzsäure enthielt eintropfen. Der ausgefallene Niederschlag wurde abgenutscht und aus Alkohol umkristallisiert. Er zeigte den Smp. von 154°. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Benzyglidenkörper zeigt keine Erniedrigung.

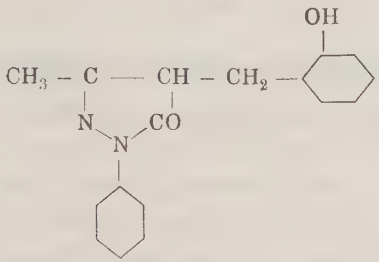
(2') oxybenzal bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon.

(Aus dem Benzyglidenkörper.)

[1]) C 1906 II. 1702. (G It. 36 I. 178—187).

Eine alkalische Lösung des Benzygliden-Körpers wurde längere Zeit stehen gelassen und ½ Stunde lang gekocht, wobei die Farbe völlig in gelb übergegangen war. Dann wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei ein gelatineartiger weisser Körper ausfiel, welcher nach dem umkristallisieren einen Smp. von 229 °—230 ° zeigte. Durch einen Mischschmelzpunkt mit dem von Betti und C. M. Mundici dargestellten Körper hat sich seine Identität bewiesen.

2. (2') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyl (5) pyrazolon.



Der Benzyliden-Körper wurde in der Wärme in der erforderlichen Menge Eisessig gelöst und mit Zinkstaub portionenweise versetzt, währenddem das Gemisch immer auf dem Wasserbade erwärmt wurde. Nach und nach wird die stark rote Flüssigkeit hellgelb und zuletzt fast farblos, was ein Zeichen ist, dass die Hydrierung beendet ist. Die Lösung wurde von Zn-staub abfiltriert und mit Eiswasser versetzt, wobei ein milchweiser Körper ausfiel. Der Niederschlag wurde sofort abgenutscht, gut mit Wasser ausgewaschen und dann im ewacuierten Exicator getrocknet. In organischen Solvenzien ist er sehr leicht löslich. Leider liess sich wegen der Leichtlöslichkeit des Körpers in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln nicht gut umkristallisieren. Er wurde in der Kälte in Eisessig, in welchem ein paar Tropfen Natriumbisulfitlösung hinzugegeben wurde, gelöst und dann mit Wasser ausgefällt. Es stellt ein weisses Pulver dar und besass den Smp. von 140 °. In Alkalien ist es mit hellgelber Farbe löslich.

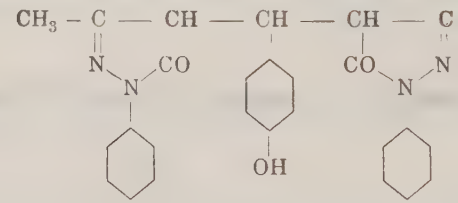
Analyse:

0,1590 gr. Substanz ergaben 13,7 cm³ N bei 14° und 744 mm Hg

gefunden: 9,86 % N,

berechnet für $C_{17}H_{16}N_2O_2$ Mol. Gew. 280: 10,00 % N.

3. (4') oxybenzal bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon.



Aequivalente Mengen Pyrazolon und Paraoxybenzaldehyd wurden in wenig Alkohol gelöst, worauf die alkoholischen Lösungen von den fremden Bestandteilen abfiltriert wurden. Die klaren Lösungen wurden unter guter Kühlung (am besten in Eis) zusammengemischt und mit 3—4 Tropfen Natronlauge versetzt. Nach längerem Stehen schied sich ein kristallinischer weisser Körper aus, welcher nach dem Umkristallisieren aus verd. Alkohol den Smp. 240—241° besass. Der Körper ist ziemlich schwer löslich in organischen Solvenzien. Die alkoholische Lösung färbt sich bei Kochen stark orangegelb. Er ist in der Wärme mit orangeroter Farbe in verdünnter Natronlauge, Ammoniak und Sodalösung leicht löslich; durch Ansäuern fällt unverändert der Körper aus. In Säuren ist er unlöslich, jedoch in konzentrierter Schwefelsäure mit orange roter Farbe löslich.

Analyse:

0,2348 gr. Substanz ergaben 25,65 cm³ N bei 19° und 742 mm Hg

gefunden: 12,19 % N,

berechnet für $C_{27}H_{24}N_4O_3$: 452, 12,39% N.

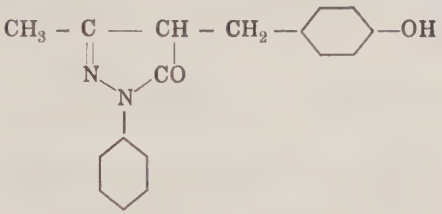
Bildung des (4') oxy (1) Phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolons aus dem (4') oxybenzal bis (1) Phenyl (3) methyl (5) pyrazolon mittelst Salpetriger-Säure.

$$C_{27}H_{24}N_4O_3 + HNO_2 = C_{17}H_{14}N_2O_2 + C_{10}H_9N_3O_2 + H_2O$$

4,52 gr. ($^1/_{100}$ Mol.) des (4') oxybenzalbisphenylmethylpyrazolons

wurden in einer Lösung von 1 gr. Natriumhydroxyd in 200—300 cm^3 Wasser gelöst. Dazu wurde die berechnete Menge Natriumnitrit und unter Kühlung und starkem Turbinieren die aequivalente Menge konz. Schwefelsäure (mit Wasser verdünnt) aus einem Tropftrichter zugegeben. Aus der gelben Lösung des Oxybenzalkörpers fiel ein orangeroter Körper in kleinen Nadeln aus, welcher nach dem Umkristallisieren aus Benzol oder Alkohol bei 226° schmolz. Durch einen Mischschmelzpunkt, welcher konstant blieb, erwies er sich identisch mit dem von Tambor[1]) dargestellten (4') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon. Neben dem so erhaltenen Benzylidenkörper erhält man **als Nebenprodukt Nitrosopyrazolon.** (C_{10} H_9 N_3 O_2.) (Mischschmelzpunkt ohne Erniedrigung)

4. (4') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyl (5) pyrazolon.



$$C_{17}\,H_{14}\,N_2\,O_2 + H_2 = C_{17}\,H_{16}\,N_2\,O_2.$$

Die Hydrierung des (4') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolons wurde genau so durchgeführt wie bei der Hydrierung des (2') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolons. (S. S. 15.)

Das Benzylpyrazolon, aus Alkohol umkristallisiert, zeigte schön glänzende weisse Nadeln von einem Smp. 210°.

In Natronlauge sowie Kaliumhydroxyd ist er mit hellgelber Farbe sehr leicht löslich.

Analyse:

0,1242 gr. Substanz ergaben 10,95 cm^3 N bei 13° und 741 mm Hg

gefunden 10,10 % N

berechnet für C_{17} H_{16} N_2 O_2: Mol. Gew. 280: 10,00 % N.

1) Ber. 33, 864 (1900).

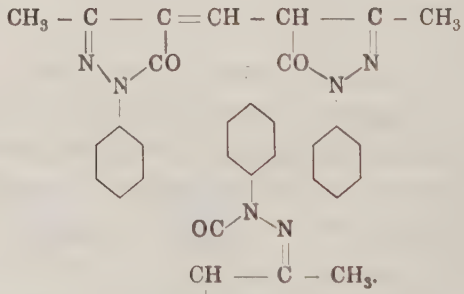
II. Teil.

Ueber einige Methenylbispyrazolone und Derivate derselben.

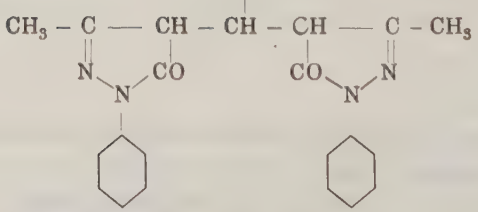
Einleitung.

Knorr[1]) erhielt durch Kochen einer alkalischen Lösung von Methylphenylpyrazolon mit Chloroform einen orangegelben Körper von einem Smp.: 180—181 °.

Für den so erhaltenen Körper stellte Knorr die beiden Konstitutionsformeln auf:

I.  $(C_{21}H_{18}N_4O_2)$.

und

II.  $(C_{31}H_{28}N_6O_3)$.

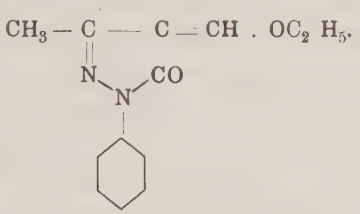
1) Ann. 238, 184 (1887).

Da aber die Elementaranalyse die Entscheidung zwischen den beiden oben erwähnten Konstitutionsformeln nicht möglich machte, blieb die Wahl zwischen den Formeln unentschieden.

Später erhielt Stolz[1]) auch den gleichen Körper als Nebenprodukt, indem er Formylphenylhydrazin mit Acetessigester kondensierte und ebenso durch mehrtätiges Kochen des Methylphenylpyrazolons mit Ameisensäure. Durch eine Molekulargewichtsbestimmung des von Knorr, sowie des von Stolz erhaltenen Körpers, nahm letzterer die Formel I als richtig an.

Wie später Claisen[2]) in seiner Abhandlung über Oxymethylen-Verbindungen erwähnte, erhielt er beim Versuch zur Darstellung einer Oxymethylenverbindung des Pyrazolons, durch Kochen desselben mit Orthoameisensäureester und Eisessig, auch den oben genannten Körper mit 70 % Ausbeute.

Einen Aethoxymethylenäther des Pyrazolons



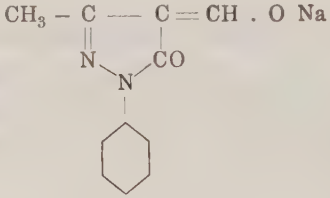
erhielt er nicht. Es scheint, dass derselbe so leicht auf das noch vorhandene Pyrazolon, unter Bildung vom Methenylderivat einzuwirken vermag, dass seine Isolierung nicht möglich war.

Noch später erhielten auch andere Autoren wie Betti und Mundici[3]), Dains, Brown[4]) und W. Wisliscenus[5]) zufällig bei Nebenprodukten die gleiche Verbindung.

1) J. pr. (2) 55, 169 (1897).
2) Ann. 297, 37 (1897).
3) C. 1909 IV. 1340.
4) Am. Soc. 31, 1153 (C. 1910 I. 20).
5) Ber. 46, 3948 (1913).

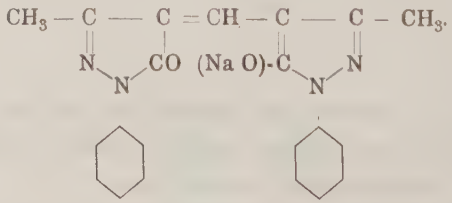
Letzterer erhielt sie z. B. durch Erhitzen von (1) phenyl (3) methyl-pyrazolonglyoxylsäure in alkoholischer Lösung auf 160—180 ° unter Abspaltung von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser.

Die Versuche, eine Oxymethylenverbindung des Pyrazolons zu erhalten durch Kondensation desselben mit Amyl- oder Aethylformiat bei Gegenwart von fein verteilten Natrium, Na-aethylat, Na-amid blieben alle fruchtlos. Statt einer Oxymethylenverbindung des Pyrazolons erhielt ich das Methenylderivat. Leider konnte auch ich, wie Claisen, ein solches Na-salz der Oxymethylenverbindung,



nicht isolieren.

Wegen der grossen Leichtigkeit, mit der sich dieses Methenylderivat bildet, scheint es mir, dass die intermediär entstandene Oxymethylenverbindung, bezw. das Na-Salz desselben, sich mit dem noch unveränderten Pyrazolon zu dem Na-Salz des Methenylderivates,

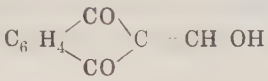


unter Austritt vom Wasser kondensiert. Aus einer wässerigen Lösung des Salzes und nachherigem Ansäuern erhielt ich den Methenylkörper, in schönen orange gelben, in Alkali löslichen Nadeln vom Smp. 181 °.

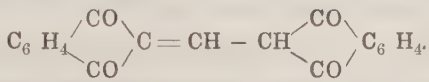
Am zweckmässigsten scheint die Anwendung des Natriummetalls als Kondensationsmittel zu sein.

Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute am Rohprodukt ist fast quantitativ, was mit Na-aethylat oder Na-amid nicht zu erreichen war.

Diese Neigung der Oxymethylenverbindungen zur Bildung solcher Methenylderivaten findet man, wenn nicht so ausgesprochen, auch bei dem Oxymethylenindandion.[1])

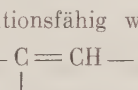


Bei Gegenwart von Alkohol oder Wasser, besonders in der Wärme, geht das Oxymethylenindandion in das Methenylbisindandion,



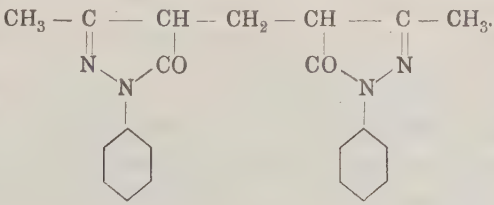
über. Auch das gleiche Derivat entsteht, durch direkte Einwirkung von Oxymethylenindandion auf Indandion unter Austritt vom Wasser.

II.

Hätte man auf die Konstitution der Methenylverbindung einen Blick geworfen, so hätte man mit Sicherheit sagen können, dass der Körper sehr reaktionsfähig wäre, besonders wegen der günstigen Stellung der Gruppe  im Molekül. Leider ist dies nach meinen Untersuchungen nicht der Fall.

Es war geplant, einige Derivate des Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolons darzustellen und zwar:

1) Durch Hydrierung des Körpers mit Zn-staub, wobei ich das Methylen bis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon

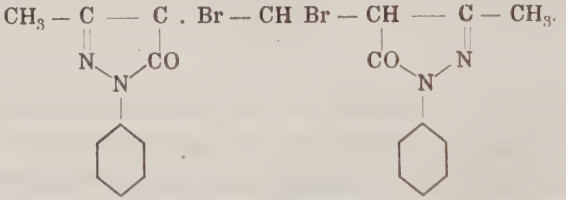


[1]) G. It. 33. 417 (1903).

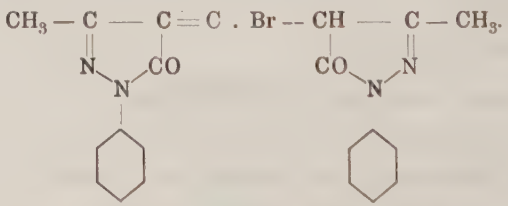
erhielt, bzw. das Chlorhydrat, welches schon von Pellizzari[1]) durch Kondensation von Methylphenylpyrazolon und Formaldehyd erhalten, aber nicht näher untersucht wurde. Der von mir erhaltene Methylenbis-phenylmethylpyrazolon besitzt amphoteren Charakter, und seine basischen Eigenschaften sind ziemlich gut ausgesprochen, gibt es doch ein Chlorhydrat vom Smp. 240—241 °.

Sehr merkwürdig ist die leichte Oxydierbarkeit des Körpers zu dem Methenylderivat. Dies gelingt durch blosses Erhitzen der Schmelze während kurzer Zeit in einem Oelbad auf 220—250 °.

2) Durch Bromieren des Methenylderivates mit der berechneten Menge Brom in einer Chloroformlösung erhielt ich statt eines Dibromides ein Monobromid, in dem aus dem intermediär entstandenen Dibromid,



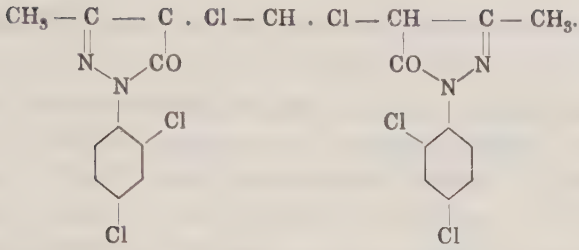
Bromwasserstoffsäure abgespalten wurde,



Wohl aber erhält man ein Dibromid, wenn man das Brom in Ueberschuss anwendet, so wie ich im experimentellen Teil beschreibe.

3) Durch Chlorieren des Körpers in einer Chloroformlösung im Sonnenlicht mit Chlorgas erhielt ich ein Hexachlorderivat, denn das Chlor hatte dabei noch die zwei Phenylreste angegriffen, und vermutlich je zwei Wasserstoffatome in Ortho- und Parastellung substituiert.

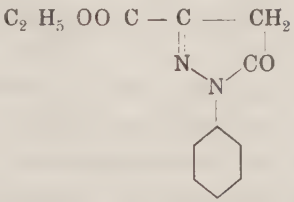
1) Ann. 255, 249 (1889).



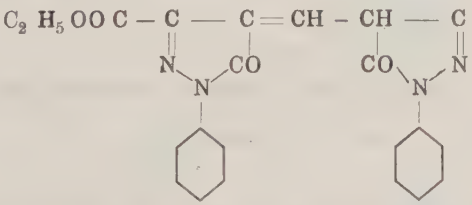
Anlagerung von Bromwasserstoff, sowie Hydroxylamin, ebenso Nitrieren, oder Nitrosieren des Methenylderivates sind fruchtlos geblieben.

III.

Wie das (1) Phenyl (3) methyl (5) Pyrazolon, vermag auch der (1) Phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureester



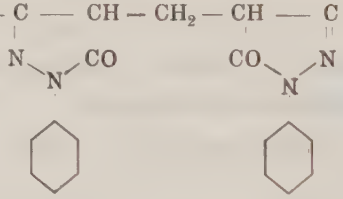
mit Orthoameisensäureaethylester mit sehr guter Ausbeute einen Methenylkörper zu bilden, von viel grösserer Schönheit und tieferer Farbe, Smp. 179—180 °.



Es wurde versucht, den Methenylkörper zu erhalten, indem man die gleiche Methode anwandte, wie bei dem Methylphenylpyrazolon, mittelst Anyl- oder Aethylformiat. Leider ist es mir wegen der Schwerlöslichkeit des Esters in indifferenten Lösungsmitteln nicht gelungen, diese Methode anzuwenden. Es scheint mir dies der Grund zu sein, warum der Pyrazolonester nicht zur Reaktion kommen kann. Im ganzen zeigt das Methenyl-

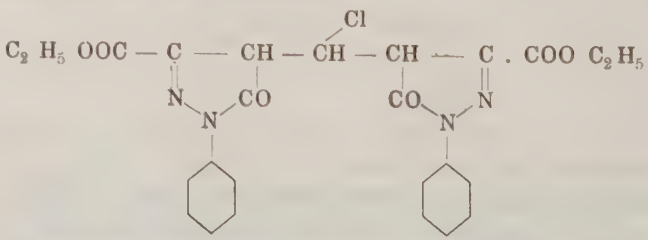
derivat des (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureesters grosse Analogien mit dem des Methylphenylpyrazolons.

Es gibt durch Chlorieren wohl ein Hexachlorderivat und durch Hydrierung einen Methylenkörper. Bei dem letzten sind aber die basischen Eigenschaften so schwach ausgesprochen, dass er nur in conz. Salzsäure löslich ist, aus welcher Lösung durch Verdünnen mit Wasser kein Chlorhydrat ausfällt, sondern unverändert das Methylenderivat. Im Gegensatz zu dem Methylenbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon lässt sich der Methylenbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureester



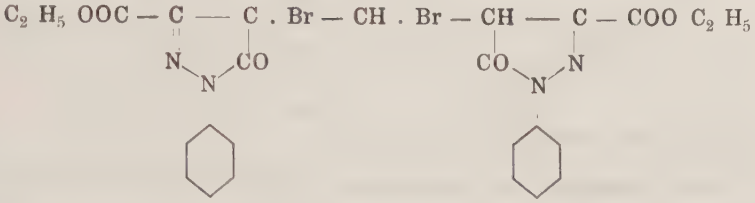
ganz gut umkristallisieren. Die leichte Oxydierbarkeit des Methylenderivates ist auch hier vorhanden. Brom sogar Chlor wirken oxydierend. Durch Hinzugabe z. B. der berechneten Menge Brom, in eine ziemlich konzentrierte Lösung des Methylenbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureesters in Eisessig, und längeres Stehenlassen, oder etwas erwärmen, fällt das Methenylderivat des Pyrazolonesters aus.

Durch Einleiten von Chlorgas in eine Chloroformlösung des hydrierten Körpers erhält man ein Monochlorid.



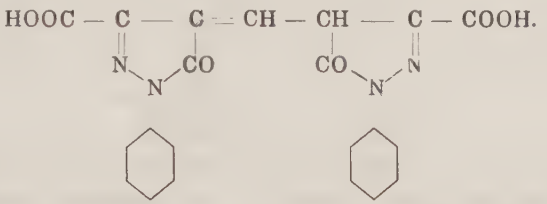
Die Bromierung des Methenylderivates verläuft mit einiger Schwierigkeit. In Chloroformlösung lässt sich der Körper nicht bromieren, sogar nach 8—10 tagelangem Stehen im Sonnenlicht gewann ich nach dem Verdunsten des Chloroforms das Methenylderivat zurück.

Mit überschüssigem Brom in einem Exicator stehengelassen, erhält man ein Dibromid,



welches sehr beständig ist.

Durch Verseifung des Methenylbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureesters erhielt ich die entsprechende Säure



in kleinen verfilzten Nadeln.

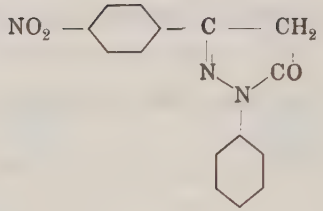
IV.

Am Schluss der vorliegenden Arbeit wurde versucht auf Grund der Symetrie des Moleküls substantive Farbstoffe dieser Methenylbis pyrazolone darzustellen. Für diesen Zweck aber musste ein Methenyl bispyrazolon dargestellt werden, welches in der Stelle (3) des Pyrazolonringes eine Gruppe besass.

Dieser Versuch verlief bis zu einem gewissen Punkte gut. Ich erhielt durch Kondensation des Paranitrobenzoylessigesters

$$NO_2 - C_6H_4 - CO \,.\, CH_2 \,.\, COO\, C_2H_5$$

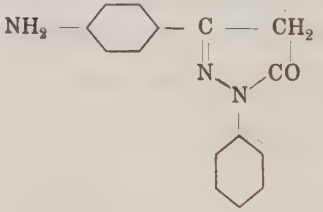
mit Phenylhydrazin, wie bei der andern Pyrazolonbildung unter Abspaltung von Wasser das nicht isolierbare Phenylhydrazon und weiter beim Kochen unter Abspaltung von Alkohol das (1) phenyl (3) p - nitrophenyl (5) pyrazolon



in orangegelben Prismen.

Durch Reduktion der Nitrogruppe des oben erhaltenen Pyrazolons gelangt man zu dem

(1) phenyl (3) p - aminophenyl (5) pyrazolon,



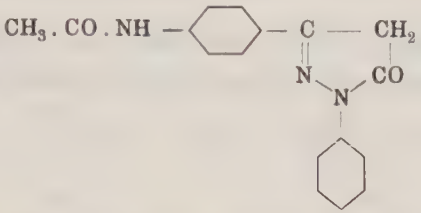
Leider ist die Ausbeute an Aminopyrazolon sehr schlecht und ungenügend für die weiteren Versuche. Die Reduktion wurde nach drei Methoden durchgeführt.

I. Mittelst Eisen und 50%iger Essigsäure,
II. „ Natriumsulfid (Na_2S) im Alkohol,
III. „ Zinn und Salzsäure.

Bei dem ersten Versuch reduziert sich ohne weiteres das Nitropyrazolon vollständig, aber die Isolierung der Base brachte mir grosse Schwierigkeiten. Beim Fällen des Eisens mittelst Natriumcarbonatlösung oder Natronlauge ging das ausgefallene Aminopyrazolon, welches in Alkalien löslich war, grösstenteils wieder in Lösung. Durch vorsichtiges Neutralisieren fiel wieder ein Teil aus, aber leider so wenig, dass die Ausbeute nicht einmal 20—30 % betrug.

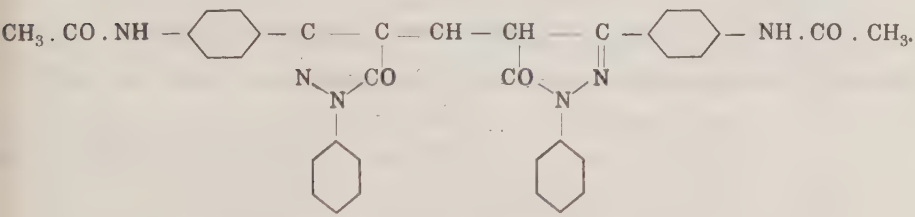
Bei der Methode II ging der Vorgang der Reduktion und die Isolierung etwas besser. Leider verharzten aber hier 40—50 % des Nitropyrazolons durch das Na_2S, sodass die Ausbeute wohl etwas besser, aber immer unzureichend für die weiteren Untersuchungen war.

Da eine direkte Kondensation mit Orthoameisensäureester nicht möglich war, musste ich das Acetylderivat,



welches ich durch Behandeln einer aetherischen Lösung des Aninoderivates mit Essigsäureanhydrid erhielt, darstellen. Aus diesem nun stellte ich das

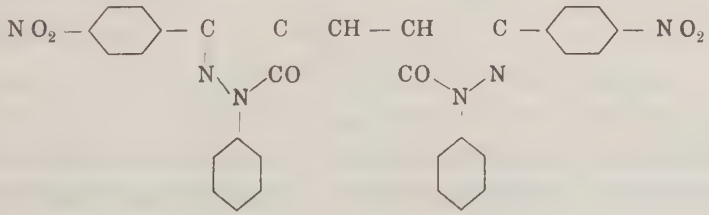
Methenylbis (1) phenyl (3) p-acetylaminophenyl (5) pyrazolon.



durch Kondensation mit Orthoameisensäureester dar.

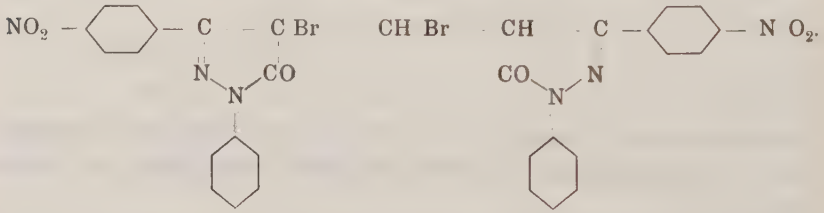
Wegen der schlechten Ausbeuten hatte es keinen Zweck, die weiteren Versuche durchzuführen, denn eine praktische Anwendung war auf diese Weise undenkbar.

Wie die vorigen Pyrazolone, vermag auch das (1) phenyl (3) p-nitrophenyl (5) pyrazolon mit orthoameisensäureester, entweder durch Erhitzen in einem Oelbad, oder durch Kochen in Essigsäureanhydrid zu reagieren, unter Bildung des Methenylbis (1) phenyl (3) p-nitrophenyl (5) pyrazolons.



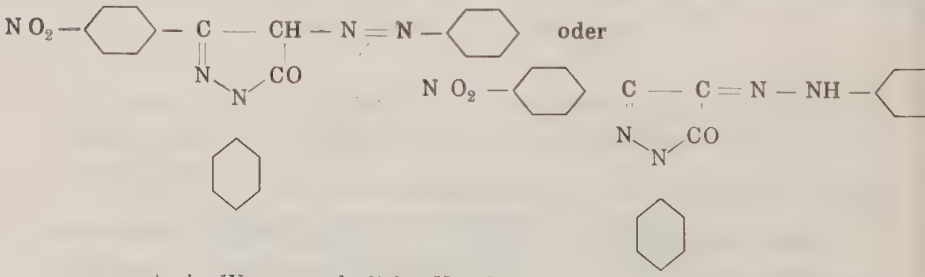
Das so erhaltene Methenylderivat liess sich wegen der ausgezeichneten Schwerlöslichkeit in Eisessig, Alkohol, nicht zu einem Diaminokörper reduzieren.

Durch Anlagerung von 2 Atomen Brom an die Doppelbindung des oben erwähnten Körpers erhält man folgendes Dibromderivat:



Aus dem gleichen Pyrazolon wurden auch einige andere Derivate erhalten:

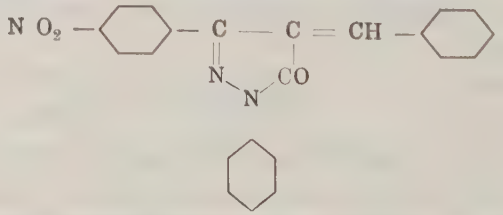
1. Das (1) phenyl (3) p-nitrophenyl (4) azobenzolpyrazolon



orangerote in Wasser unlösliche Nadeln.

2. Seine Sulfosäure, welche durch Kuppelung des Pyrazolons mit diazotierter Sulfanilsäure erhalten wurde, und welche auf Wolle ein rotstichiges Gelb gibt.

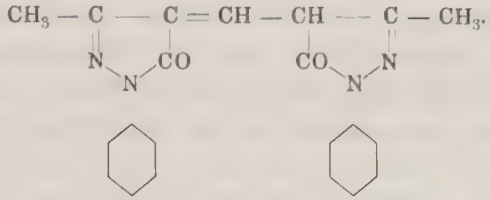
3. Das (1) phenyl (3) p-nitrophenyl (4) benzyliden (5) pyrazolon,



dargestellt durch Zusammenschmelzen des Pyrazolons mit Benzaldehyd. Es stellt hellrote kleine Nadeln, welche in Alkali unlöslich sind.

Experimenteller Teil.

5. Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon.



Die Kondensationsversuche wurden nach drei Methoden durchgeführt, dabei erwies sich die erste als die günstigste.

I. In einem mit gut wirkendem Rührwerk und mit Kühler versehenen 500 cm^3 Rundkolben wurden 34 gr Methylphenylpyrazolon in 150 cm^3 absoluten Benzol unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst; die Benzollösung wurde bis auf 40—50° abgekühlt. (Falls das Pyrazolon auszukristallisieren beginnt, macht das gar nichts aus, denn beim weiteren Erwärmen und Zusatz von Formiat geht das Pyrazolon wieder in Lösung. In diese Lösung gibt man nun 4,6 gr feingekörntes Natrium und unter gutem Rühren 22 gr Amylformiat in kleinen Portionen, wobei sich nach sehr kurzer Zeit das Reaktionsgemisch sehr stark rot färbt. Das Gemisch wurde unter kräftigem Rühren während 7—8 Stunden erwärmt, so dass das Benzol immer im Sieden blieb.

Aus der roten Lösung findet nach und nach die Abscheidung eines gelben Körpers in kleinen Nadeln statt, manchmal fällt er auch körnig aus, der nicht anders ist als das Na-Salz des Methenylbisphenylmethylpyrazolons, und welches in Benzol, Benzin, Aether absolut unlöslich ist. Nach 7 -8-stündigem Rühren und gleichzeitigem Erwärmen war die Reaktion beendet.

Der Inhalt des Kolbens wurde nach dem Erkalten abgenutscht und mit Benzol gut ausgewaschen bis die abgelaufene Flüssigkeit fast farblos erschien und zuletzt ein paar Mal mit Aether nachgewaschen. Ausbeute an Na-Salz: 34 gr.

Um die freie Verbindung zu erhalten, löst man das Salz in Wasser auf, und da dasselbe im Wasser nicht so leicht löslich ist, erwärmt man die wässerige Lösung auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Auflösung. Die Lösung wurde mit Eis bis auf 5—10 ° abgekühlt und dann tropfenweise unter Rühren mit verdünnter Salzsäure oder Essigsäure versetzt, bis die Lösung sauer reagierte, wobei der Methenylkörper in kleinen Nadeln ausfällt. Manchmal fällt ein Teil des Körpers harzig aus, der sich beim Rühren zusammenballt; man nimmt die Masse heraus und lässt sie einige Zeit in kaltem Wasser stehen, wobei sie ganz fest wird. Das so erhaltene Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon ist wie das von Knorr, Claisen und anderen Autoren festgestellt wurde, leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aether, schwerer löslich in Benzin, Alkohol, Eisessig. Es löst in Alkali, sowie auch in Ammoniak mit orangegelber Farbe auf. Mit $FeCl_3$ zeigt es eine braune Färbung wie das Methylphenylpyrazolon selbst. Aus Benzol-Benzin umkristallisiert orangegelbe Nadeln Smp. 180—181 °.

II. Der zweite Versuch wurde im Ganzen nach der oben ausführlich beschriebenen Methode durchgeführt. Als Kondensationsmittel wurde pulverisiertes trockenes Na-aethylat verwendet. Die Ausbeute war nicht so gut wie bei der ersten Methode, etwa 60 %.

III. Es wurde die gleiche Darstellungsweise benutzt wie beim Oxymethylencampher.

In die Benzollösung des Pyrazolons wurde die berechnete Menge Na-amid (welches zuerst unter Benzol gut pulverisiert war) hinzugefügt und unter gutem Rühren so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis kein Ammoniakgeruch oder nur wenig von demselben nachzuweisen war. Auf diese Lösung wurde die berechnete Menge Amyl- oder Aethylformiat hinzugefügt und weiter während 7—8 Stunden immer unter gutem Rühren auf dem Wasserbade erwärmt. Die weitere Verarbeitung des Na-Salzes geschah wie bei der Methode I. Ausbeute etwa 30—40 %. Die Identität des so erhaltenen Körpers mit dem von Knorr und Claisen dargestellten wurde auch durch eine Analyse festgestellt.

Analyse:

0.2306 gr. Substanz ergaben 33 cm^3 N bei 19° und 735 mm Hg.
gefunden: 15,82 % N
berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_2$ Mol. Gew. 358: 15,65% N.

0.1506 gr. Substanz ergaben 0.3896 gr. CO_2 und 0.0680 gr. H_2O
gefunden: 70.57 % C. 5.05 % H.
berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_2$ Mol. Gew. 358: 70.39% C 5.02 % H.

Kupfersalz: $C_{42}H_{34}N_8O_4Cu$.

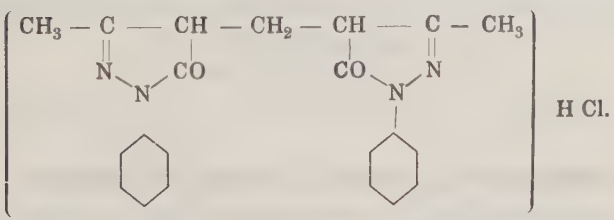
Die wässerige Lösung des oben erhaltenen Na-Salzes des Methenylbisphenylmethylpyrazolons wurde mit einer konzentrierten Lösung von $CuSO_4$ versetzt, wobei ein braungrüner Körper ausfiel. Das Salz ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich; es lässt sich aus Aceton umkristallisieren, wobei man kleine hellgrüne Kristalle vom Smp. 252—254° erhält.

Analyse:

0.0638 gr. Substanz ergaben: 0.0068 gr. CuO:
gefunden: 0.0054 gr. Cu: 8.53 % Cu,
berechnet für $C_{42}H_{34}N_8O_4Cu$: Mol. Gew. 777.5 gr.: 8.17 % Cu.

6. Methylenbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon.

(Chlorhydrat.)



30 gr. des Methenylkörpers wurden in der Wärme mit der erforderlichen Menge (ca. 200 cm^3) Eisessig gelöst.

In diese Lösung, welche in einem Kolben, der mit einem Bunsen'schen Ventil versehen war, wurde nach und nach 4—6 gr. Zinkstaub unter

gutem Schütteln hinzugefügt. Die stark orangerot gefärbte Essigsäurelösung entfärbt sich nach und nach fast vollständig. Nach 2—3stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade mit zeitweiligem Schütteln ist die Hydrierung beendet. Das Ende derselben lässt sich erkennen aus dem Farbenumschlag von orangerot in hellgelb bis farblos.

Die essigsaure Lösung ist so empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft, sodass sie sich in sehr kurzer Zeit gelb bis orangerot färbt, deswegen empfiehlt es sich die weitere Operation ziemlich schnell durchzuführen. Die essigsaure Lösung wurde vom überschüssigen Zinkstaub abdekantiert und sofort in 300 cm^3 15%iger Salzsäure gegossen und das ganze mit 1—1½ Liter Wasser verdünnt, wobei ein dicker weisser Niederschlag bestehend aus feinen weissen Nadeln ausfällt, welcher dem Chlorhydrat entspricht. Nach 2—3-stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgenutscht, dann zuerst mit HCl-haltigem Wasser und zuletzt mit reinem Wasser gut ausgewaschen, schnell auf Tonteller getrocknet und dann aus Alkohol und 1—2 Tropfen Salzsäure umkristallisiert. Das so erhaltene Chlorhydrat zeigte schöne kleine weisse Nadeln, welche nach viermaligem Umkristallisieren den Smp. 239—240° zeigten. In kaltem Wasser ist es fast unlöslich, wohl aber in warmen angesäuerten Wasser.

Analyse:

0.1250 gr. Substanz ergaben 15.85 cm^3 N bei 20° und 745 mm Hg
gefunden: 14,15 % N
berechnet für ($C_{21}H_{20}N_4O_2$) HCl: 396,5: 14,13 % N.

0.1150 gr. Substanz ergaben 0.0562 gr. AgCl.
gefunden: Cl. 0.0139 gr. 8,96 % Cl.
berechnet für ($C_{21}H_{20}N_4O_2$) HCl: 396,5: 8,94 % Cl.

Methylenbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon.

Die freie Verbindung, welche amphoteren Charakter zeigt, und welche in Säuren, sowie Alkalien mit hellgelber Farbe sich auflöst, wurde erhalten, indem man anstatt, wie bei dem oben erwähnten Versuch die essigsaure Lösung in Salzsäure zu giessen, einfach dieselbe mit Eiswasser versetzte. Es fällt ein amorpher weisser Niederschlag aus, welcher viel

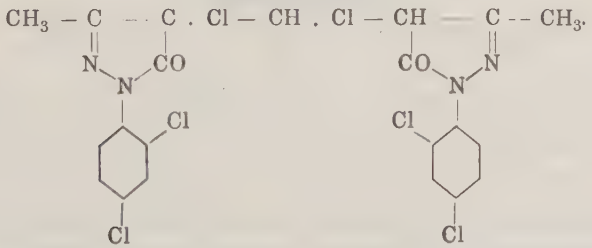
empfindlicher gegen Oxydation ist, als das Chlorhydrat; beim längeren Stehen an der Luft färbt sich der Körper gelb.

Die freie Verbindung liess sich leider nicht umkristallisieren. Das gleiche konstatierte auch Pelizzari.[1]) In organischen Solventien ist sie leicht löslich, aber beim umkristallisieren fällt sie immer amorph aus. Aus diesem Grunde konnte die freie Verbindung nicht analysiert werden und deshalb begnügte ich mich mit der Analyse der Chlorhydrates.

Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon (aus dem Methylenderivate).

Dieses wurde auch auf folgende Weise erhalten: Etwas von dem Methylenbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon bezw. Chlorhydrat wurde in einem Reagenzglas gebracht und in einem Oelbad bis auf 240—250° erhitzt, wobei vollständiges Schmelzen eintrat; bei dieser Temperatur wurde die Schmelze während ¼—½ Stunde lang erhitzt. Nach kurzer Zeit nahm die Schmelze eine dunkel orangegelbe Farbe an, und an den oberen Teil des Reagenzglases zeigten sich Tropfen von HCl. Beim Abkühlen erstarrte die Schmelze zu einer glasigen Masse. Aus Alkohol umkristallisiert, zeigte die Masse orangegelbe Nadeln vom Smp. 180—181°. Durch einen Mischschmelzpunkt mit dem auf andere Methode erhaltenen Methenylkörper wurde die Identität des letzten nachgewiesen.

7. Hexachlorderivat des Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolons.



1) Ann. 255, 249 (1889).

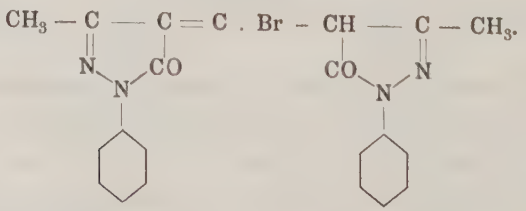
Zum Chlorieren des Methenylderivates wurde dasselbe in der Kälte in soviel Chloroform aufgelöst, als es zur Lösung nötig war. In diese Chloroformlösung, welche mit Eis abgekühlt wurde, leitete ich solange trockenes Chlorgas bis die starke Farbe der Lösung sich entfärbte, oder sich eine ganz hellgelbe Farbe zeigte, was in ca. ¼ Stunde geschah. Bei dem Chlorieren konstatierte man Chlorwasserstoffentwicklung. Die Chloroformlösung nach beendeter Chlorierung wurde in eine Kristallisierschale gebracht und solange an die Luft gestellt, bis alles Chloroform verdunstet war. Die zurückgebliebene weissgelbe harzige Masse wurde mit etwas Alkohol behandelt und dann wieder an die Luft gestellt, wobei sich schöne kleine Kristalle ausschieden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Alkohol stellte das Hexachlorid kleine weiss bis hellgelbe Kristalle dar, welche stark nach Jodoform riechen und welche einen Smp. von 110—120 ° besassen. Der Körper ist in Aether, Chloroform, Benzol sehr leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol.

Analyse:

0.1470 gr. Substanz ergaben 12,6 cm^3 N bei 14 ° und 74 1 mm Hg.
gefunden: 9.77 % N.
berechnet für $C_{21}H_{14}N_4O_2Cl_6$: 566,7: 9.88 % N.

0.1222 gr. Substanz ergaben 0.1876 Ag Cl
gefunden: 37,98 % Cl.
berechnet für $C_{21}H_{14}N_4O_2Cl_6$: 566,7: 37,54 % Cl.

8. Monobromid des Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolons:



Zur Bromierung des Körpers wurden 3.58 ($^1/_{100}$ Mol) desselben in 50 cm^3 Chloroform gelöst. In diese Lösung, die mit Eis gekühlt war,

wurde unter gutem, und fortwährendem Schütteln möglichst im Sonnenlicht aus einem Tropftrichter tropfenweise 0,8 gr. ($^1/_{100}$ Mol.) Brom, das ebenfalls in etwas Chloroform aufgenommen war, zugetropft. Bei jedem Zutropfen des Broms verschwand die Farbe desselben, bis alles Brom aufgenommen war und liess dabei eine Gasentwicklung von HBr erkennen Nach beendeter Bromierung lässt man bei Zimmertemperatur das Chloroform langsam verdunsten. Nach einigen Tagen scheidet sich aus der stark orangeroten Chloroformlösung das Bromderivat in schöne orangegelbe Prismen aus. Nimmt man aber anstatt 50 cm^3 Chloroform nur so viel, bis der Methenylkörper sich in der Kälte gerade auflöst, so fällt sofort beim Zutropfen des Broms das Bromderivat in orangegelben kleinen Nadeln aus. In Benzol, Benzin, Toluol, Aether ist es schwer löslich, etwas leichter in warmen Chloroform, aus welchem umkristallisiert wurde. Orangegelbe Prismen vom Smp.: 218—219 °.

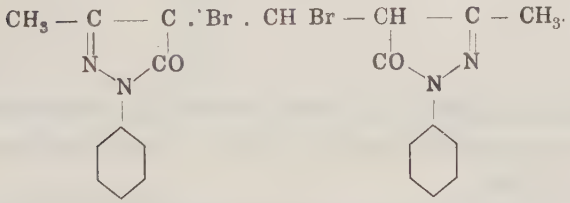
Analyse:

0.1334 gr. Substanz ergaben 0.0570 gr. Ag Br.

gefunden: 18,18 % Br.

berechnet für $C_{21}H_{17}N_4O_2Br$. Mol. Gew. 436,9: 18,29 % Br.

9. Dibromid des Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolons.



5 gr. des Methenyl bis phenylmethylpyrazolons wurden mit überschüssigem Brom behandelt, indem man die fein pulvensierte Substanz in einem Mörser gut mit Brom verrieb. Nach einiger Zeit wird das überschüssige Brom mittelst Natriumbisulfitlösung entfernt und der Rückstand gut mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wird das Dibromid aus einem Gemisch von Nitrobenzol und Benzin umkristallisiert. Das Dibromid bildet

schöne bräunlichgelbe Nadeln und besitzt einen Smp. von 307—308°. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich.

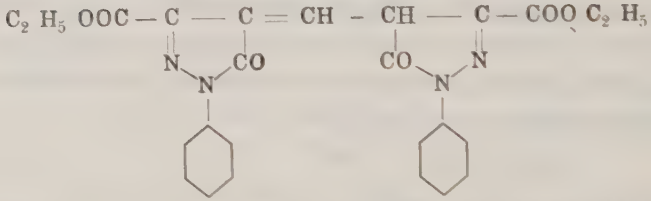
Analyse:

0.1384 gr. Substanz ergaben 0.1006 gr. Ag Br.

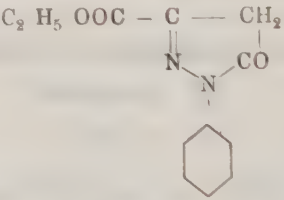
gefunden: 30.93 % Br.

berechnet für $C_{21}H_{18}N_4O_2Br_2$ Mol. Gew. 517,8: 30.87%.

10. Methenylbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureaethylester



Der zur Darstellung des oben genannten Körpers nötige (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureaethylester,



wurde nach den Angaben von W. Wislicenus[1] durch Kondensation von frisch destilliertem Oxalessigester mit ebenso frisch destilliertem Phenylhydrazin dargestellt.

Es bildet sich zuerst unter starker Erwärmung und Austritt von einem Mol Wasser das Phenylhydrazon, welches bei 2 -3-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade unter Abspaltung von Alkohol in den (1) Phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureester übergeht. Das nach dem

1) Ann. 246, 321 (1888)
277, 382 (1893).

Verdampfen von Alkohol erstarrte Produkt wurde mit etwas Aether angerieben, abgenutscht und dann solange damit gewaschen, bis es weiss war. Der so erhaltene Pyrazolonester von einem Smp. 180—181° war genug rein; er konnte direkt in dieser Form angewandt werden. Die Ausbeute betrug etwa 70 % des angewandten Oxalessigesters; war also etwa 10 % höher als die von Wisliscenus angegebene Ausbeute.

Zur Darstellung des Methenylkörpers wurden 13,5 gr. des Esters in einem kleinen Kolben mit 4.5 gr. Orthoameisensäureaethylester übergossen, wobei beim kurzen Stehen das Gemisch sich orangerot färbt. In dieses Gemisch wurden noch 30—35 gr. Essigsäureanhydrid hinzugegeben und während 10 Minuten am Rückflusskühler erhitzt. Die am Anfang orangerote Lösung färbt sich allmählich stark rot und der Pyrazolonester geht in Lösung; ist dies nicht der Fall, dann gibt man noch etwas Anhydrid hinzu, bis alles Pyrazolon in Lösung gegangen ist. Nach 10 Minuten Kochen ist die Reaktion beendet. Dann nimmt man das Reaktionsgemisch von der Flamme weg und lässt dasselbe ruhig stehen, wobei sich nach kurzer Zeit das Methenylderivat in schön orangeroten Prismen abscheidet. In Benzol, Chloroform, Toluol ist der Körper leicht löslich, schwerer in Aether, Alkohol, Benzin, Eisessig. Er lässt sich sehr schön umkristallisieren, besonders gut aus einem Gemisch von Benzol und Benzin Smp. 179—180°.

Der Körper ist in Alkali schwer löslich, in Sodalösung unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit orangeroter Farbe; aus dieser Lösung fällt derselbe durch Verdünnen mit Wasser wieder aus.

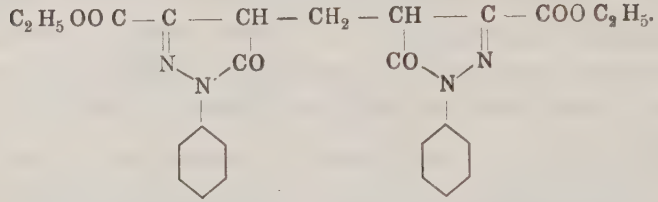
Die Ausbeute beträgt ca. 80 % des angewandten Pyrazolonesters.

Analyse:

0.2076 gr. Substanz ergaben 22.6 cm^3 N bei 21° und 740 mm Hg
gefunden: 11,99 % N
berechnet für $C_{25}H_{22}O_6N_4$ Mol. Gew. 474: 11.82 % N.

0.1518 gr. Substanz ergaben: 0.3528 gr. CO_2 und 0.0648 gr. H_2O
gefunden: 63,40 % C und 4,77 % H
berechnet für $C_{25}H_{22}O_6N_2$ Mol. Gew. 474: 63,29 % C. 4,64 % H.

II. Methylenbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäure-aethylester.



15 gr. des Methenylbis phenylpyrazoloncarbonsäureesters wurden in der Wärme in ca. 120 cm^3 Eisessig aufgelöst und genau so wie bei der Hydrierung des Methenylbis (1) phenylmethylpyrazolons, mit 3—4 gr. Zinkstaub reduziert. Zum Schluss wurde die Essigsäure-Lösung mit ca. 1 Liter Wasser versetzt, wobei ein hellgelber Körper ausfiel; derselbe wurde nach 2—3-stündigem Stehen abgenutscht und nach dem Auswaschen und Trocknen aus einem Gemisch von Benzol und Benzin umkristallisiert. Kleine weisse Nadeln vom Smp.: 178—179°. In Benzol, Chloroform, Eisessig ist er leicht löslich, schwerer in Benzin und Aether. Der Körper ist in konzentrierter Salzsäure mit gelber Farbe löslich, beim Verdünnen einer solchen Lösung fällt aber nicht ein Chlorhydrat, sondern einfach der Körper unverändert aus.

In verdünnten Alkalien ist er mit hellgelber Farbe leicht löslich. Durch Ansäuern fällt derselbe aus. Somit sieht man, dass die basischen Eigenschaften nicht so ausgesprochen sind wie bei dem Methylenbis phenylmethylpyrazolon, welches, wie schon erwähnt, ein Chlorhydrat bildet.

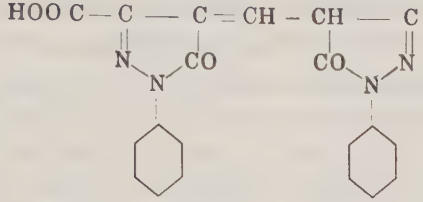
Analyse:

0.1064 gr. Substanz ergaben 11.05 cm^3 N bei 13° und 743 mm Hg.

gefunden: 11.93 %. N

berechnet für $C_{25}H_{24}O_6N_4$ Mol. Gew.: 476: 11.77 % N.

12. Methenylbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäure.

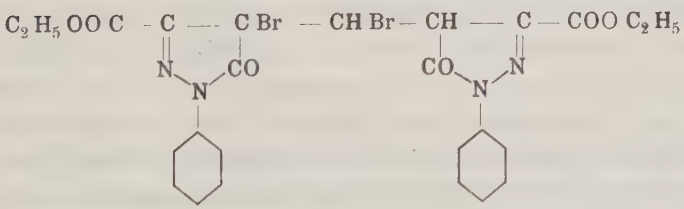


4,74 gr. ($^1/_{100}$ Mol) des Methenylderivates wurden mit 150 cm³ 5—10%-iger Natronlauge versetzt und in einem Kolben am Rückflusskühler während 2—3 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten der Lösung wurde dieselbe mit verdünnter Salzsäure angesäuert, wobei die Säure als ein voluminöser orangegelber Niederschlag ausfiel. Sie ist fast in allen organischen Lösungsmitteln, sowie in Wasser sehr schwer löslich, bis unlöslich, etwas leichter in Essigsäureanhydrid, aus welchem sie sich in sehr kleinen orangegelben verfilzten Nadeln umkristallisieren lässt. Sie besitzt keinen scharfen Smp. Sie schmilzt unter starker Zersetzung zwischen 257—260°. In Sodalösung ist sie leicht löslich, sowie im Ammoniak mit orangeroter Farbe.

Analyse:

0.1824 gr. Substanz ergaben 21,8 cm³ N bei 17°, 745 mm Hg.
gefunden 13,53 % N.
berechnet für $C_{21}H_{14}O_6N_4$: 418 : 13.40 % N.

13. Dibromid des Methenylbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureaethylesters.



Etwas von dem oben genannten Körper wurde mit überschüssigem Brom behandelt, indem man die Substanz in einem Exicator längere Zeit

stehen liess, in welchem Brom in Ueberschuss vorhanden war. Nach 24-stündigem Stehen, am besten im Sonnenlicht, wurde das Reaktionsgemisch, welches eine gelbrote Masse darstellte, von überschüssigem Brom mittelst Natriumbisulfitlösung befreit, indem man das Produkt ein paar Mal gut durchschüttelte und dann gut mit Wasser auswusch. Nach dem Trocknen wurde das Dibromid aus einem Gemisch von Benzol und Benzin am besten umkristallisiert. Es kristallisiert in kleinen orangegelben Nadeln aus, welche zu Büscheln angeordnet sind. Sie besassen den Smp. 201 °.

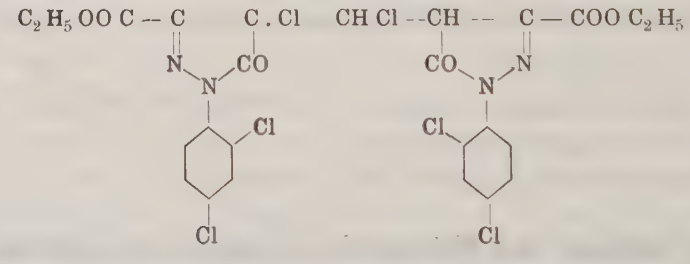
Analyse:

0.1380 gr. Substanz ergaben 0.0826 gr. Ag Br.

gefunden: 25,47 % Br.

berechnet für $C_{25} H_{22} N_4 O_6 Br_2$: 633,8. 25.21 % Br.

14 Hexachlorderivat des Methenylbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureaethylesters.



Die Chlorierung des Methenylkörpers wurde im ganzen genau so durchgeführt, wie bei dem Methenylbis (1) phenyl (3) methylpyrazolon. Die beim Verdunsten des Chloroforms zurückgebliebene halbfeste gelbe Masse wurde so lange in einem evacuiertem Exicator über Paraffin gestellt, bis sie fest wurde. Das Hexachlorid ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich, am besten eignet sich Alkohol zum umkristallisieren desselben. Das vier Mal umkristallisierte Produkt stellte kleine hellgelbe Kristalle dar, welche sich mit der Zeit stärker gelb färbten und den Smp. 98—99 ° besassen.

Analyse:

0.1356 gr. Substanz ergaben 9.95 cm^3 N bei 14° und 742 mm Hg.
gefunden: 8,38 % N

berechnet für $C_{25}H_{18}N_4O_6Cl_6$ Mol. Gew.: 682,7: 8,21 % N.

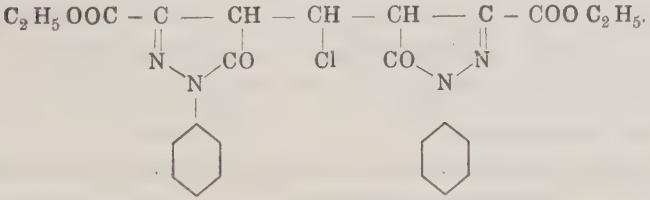
0.1196 gr. Substanz ergaben 0.1528 gr. Ag Cl.

berechnet für $C_{25}H_{18}N_4O_6Cl_6$ Mol. Gew.: 682,7: 31,16 % Cl.
gefunden: 31,52 % Cl.

15. Einwirkung von Brom und Chlor auf den „Methylenbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureester".

Etwas von dem oben genannten Körper wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und in der Kälte (Eiskühlung) mit der berechneten Menge Brom versetzt. Nach kurzer Zeit fiel aus der Eisessiglösung ein orangeroter Körper in schönen Nadeln aus, welcher den Smp. von 178—179° besass. Der aus der Mutterlauge mittelst Wasser ausgefallene orangegelber Körper zeigte nach dem Umkristallisieren den gleichen Smp. Ein Mischschmelzpunkt mit dem Methenyl bis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureester blieb konstant und dadurch die Identität desselben nachgewiesen.

Methylenbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureaethylesterchlorid.



10 gr. von dem Methylenkörper wurden in der zur Auflösung desselben erforderlichen Menge Chloroform gelöst, was ca. 50 gr. entspricht und im Sonnenlicht trockenes Chlorgas eingeleitet. Während nur kurzer Zeit wurde alles Chlor von der Lösung vollständig absolviert, aber dann

wurde Salzsäureentwicklung nachgewiesen. Die am Anfang grünlichgelb gefärbte Chloroformlösung des Methylenkörpers färbt sich orangegelb und bei weiterem Einleiten von Chlorgas schlägt die Farbe wieder in gelb um. In dem Moment, wo die Farbe sich von gelb in orangegelb umschlägt, wurde ein Teil der Lösung weggenommen und in einer Schale zum Verdunsten des Chloroforms gebracht. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels blieb eine stark verunreinigte orangerote Masse zurück, welche aus Benzol-Benzin umkristallisiert orangerote Nadeln aufwies, neben welchen auch weisse Kristalle zu sehen waren. Dieses Gemisch wurde mit sehr wenig Aether gewaschen und nachher noch einmal umkristallisiert; dann zeigte es einen Smp. von 178—179 °, welcher dem Schmelzpunkt des Methenylkörpers entspricht. Der Mischschmelzpunkt mit dem Methenylkörper zeigte keine Erniedrigung und somit kann der so erhaltene Körper als identisch betrachtet werden.

Der andere Teil der Chloroformlösung, in welche ich noch weiter während ca. ½ Stunde Chlor einleitete, wurde in eine Schale zwecks Verdunsten des Chloroforms gebracht, wobei eine schmutzige harzige Masse zurückblieb, welche gut ausgewachsene hellgelbe Kristalle (Rhomben) enthielt. Die Masse wurde, da die Kristalle in Aether absolut unlöslich sind, mit Aether behandelt, wobei sie von Verunreinigungen befreit wurden. Das Rohprodukt war ziemlich rein und besass den Smp. 218 °.

Das Chlorid ist in dem gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich, ausgenommen in Chloroform. Es wurde aus warmen Chloroform durch Zusatz von Ligroin umkristallisiert. Die so erhaltene schwach gelb gefärbte Kristalle (Rhomben) zeigten den Smp. 220—221 °.

Analyse:

0.1995 gr. Substanz ergaben 18.8 cm^3 N bei 12,5 ° und 748 mm Hg.

gefunden: 10.92 % N

berechnet für $C_{25} H_{23} N_4 O_6 Cl$. Mol. Gew.: 511.5 10.95 % N.

0.1334 gr. Substanz ergaben 0.0402 gr. AgCl.

gefunden: 7.28 % Cl.

berechnet für $C_{25} H_{23} N_4 O_6 Cl$. 511.5 6.94 % Cl.

Aus der aetherischen Lösung, welche die schmutzige braune Masse enthielt, wurde nach dem Abdunsten des Aethers und mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol ein Körper erhalten, welcher kleine gelbe Kristalle aufwies und welche stark chlorhaltig war. Leider konnte der Körper nicht ganz rein erhalten werden, er besass einen Smp. ca. 95 bis 100° und meiner Meinung nach kann es nichts anderes sein als das Hexachlorderivat des Methenyl bis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureesters (Smp. 99°).

16. (1) Phenyl (3) p-nitrophenyl (5) pyrazolon.

Der zur Darstellung des oben genannten Körpers nötige p-Nitrobenzoylessigester, wurde nach den Angaben von Bülow und Hailer[1]) dargestellt, indem man zuerst den p-Nitrobenzoylacetessigester resp. das Na-Salz darstellt und aus diesem durch Abspaltung des Acylrestes mittelst Ammoniumchlorid und wässerigem Ammoniak zu dem Essigester gelangt. (Die Menge des Aethers konnte auf das $^1/_3$ reduziert werden.)

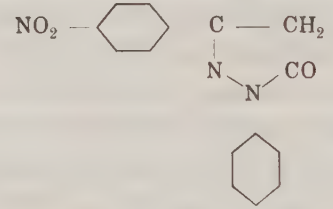
Angewandt wurden 71,5 gr. frisch destillierter Acetessigester, 25,4 gr. Natrium in 420 cm³ absoluten Alkohol und 102 gr. p-Nitrobenzoylchlorid, welches nach den üblichen Methoden aus p-Nitrobenzoesäure durch Chlorieren mit PCl_5 erhalten wurde und welches in 700—800 cm³ absoluten Aether gelöst wurde. Zu der ganzen, in einer 1½ Liter-Pulverflasche befindlichen Menge Acetessigester wird der ¼ Teil der Natriumaethylatlösung (105 cm³) hinzugegeben. In diese Mischung lässt man nun tropfenweise unter starkem Turbinieren und Eiskühlung den 4. Teil der aetherischen Lösung des p-Nitrobenzoylchlorides aus einem Tropftrichter zufliessen, wobei die Temperatur unter 10° bleiben muss.

Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung von Kochsalz sowie von Natriumsalz des Diacylessigesters. Nach halbstündigem Turbinieren gibt man unter denselben Bedingungen wieder 105 cm³ Na-aethylatlösung und ¼ der aetherischen Lösung hinzu und fährt so fort bis alles verbraucht ist. Dann stellt man das Ganze längere Zeit (24 Stunden) an einem kühlen Ort, saugt den Niederschlag ab, wäscht ihn mit absolutem Aether aus und trocknet ihn in evacuiertem Exicator. Ausbeute 140—145 gr.

1) Ber. 35, 930 (1902).

Hiernach löst man das Salzgemisch in möglichst wenig Wasser auf. Die konzentrierte Lösung des wie oben gewonnenen rohen kochsalzhaltigen Natriumsalzes des p-Nitrobenzoylacetessigesters wird mit je einem Mol NH_4Cl (hier auf 140 gr. des Salzes etwa 28 gr. NH_4Cl und 50—70 cm^3 10%-igen Ammoniaklösung) versetzt und die gelbrote Lösung auf dem Wasserbade langsam bis auf 40—50° angewärmt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich der p-Nitrobenzoylessigester in feine gelblichweisse Blättchen aus. Das so erhaltene Produkt war ziemlich rein, es besass den Smp. 71—73° (richtig 74—75°) und es konnte für die Darstellung des

(1) Phenyl (3) p-nitrophenyl (5) pyrazolons



so verwendet werden.

23,7 gr. (1/10 Mol) p-Nitrobenzoylessigester wurde in der Wärme in 60—70 cm^3 Eisessig gelöst, worin der Ester sich ganz leicht auflöste. In diese Lösung wurden nun 10,8 gr. (1/10 Mol) frisch destilliertes Phenylhydrazin zugegeben, wobei ein Farbenumschlag von gelb zu tief rot stattfand und eine starke Temperaturerhöhung den Anfang der Reaktion nachweisen liess.

Das Reaktionsgemisch wurde während ½—¾ Stunde am Rückflusskühler gekocht; nach dieser Zeit wurde dasselbe in ein Becherglas gebracht und langsam unter Rühren und Abkühlen mit so viel Aether versetzt, bis sich eine Trübung zeigte. Beim Erkalten der Lösung scheidet das Pyrazolon halb kristallinisch, halb pulverig aus. Die Ausbeute beträgt ca. 85 % der angewandten Menge Ester. Das Pyrazolon ist in Aether, Benzol, Benzin, Chloroform schwer löslich, leichter in Alkohol und Eisessig. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet es schöne orangegelbe Prismen.

Es zeigt einen Smp. von 188—189°. In Säuren ist es unlöslich, wohl aber in Alkalien mit orangeroter Farbe löslich.

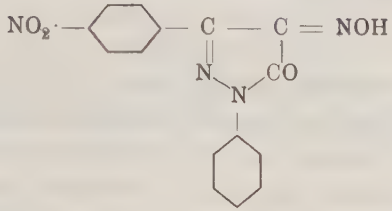
Analyse:

0.2213 gr. Substanz ergaben 29.00 cm^3 N bei 17° und 744 mm Hg.

gefunden: 14.80 % N.

berechnet für $C_{15}H_{11}N_3O_3$ Mol. Gew. 281. 14.95 % N.

17. (1) Phenyl (3) p-nitrophenyl (4) isonitroso (5) pyrazolon.



Zum Nitrosieren des Körpers wurden 2,8 gr. desselben in der entsprechenden Menge Natriumhydroxyd gelöst. In diese Lösung gibt man die berechnete Menge $NaNO_2$ zu und unter guter Kühlung und turbinieren, mit mehr als der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure tropfenweise versetzt. Sofort beginnt die Salpetrigsäureentwicklung und aus der Lösung fällt bei fortwährendem Zutropfen der Säure ein ziegelroter Körper aus. Nach 2—3-stündigem Stehen wurde der Niederschlag abgenutscht, gut mit kaltem Wasser ausgewaschen und getrocknet. In Alkohol, Eisessig ist er ziemlich leicht löslich und er lässt sich aus diesen Lösungsmitteln umkristallisieren. Er kristallisiert in kleinen feinen rotbraunen Nadeln, welche sich kugelförmig ausbilden. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus Eisessig besass der Körper keinen scharfen Smp., er schmolz bei 222—224° unter starker Zersetzung.

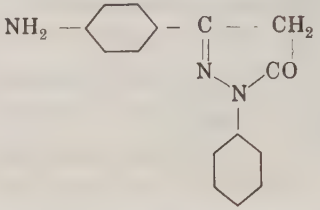
Analyse:

0.1500 gr. Substanz ergaben 24 cm^3 N bei 16° und 746 mm Hg.

gefunden 18.20 % N.

berechnet für $C_{15}H_{10}N_4O_2$ Mol. Gew. 310: 18.05 % N.

18. (1) Phenyl (3) p-aminophenyl (5) pyrazolon



Angewandt wurden 10 gr. Substanz und 50 cm^3 50%ige Essigsäure, sowie 15—20 gr. Fe-pulver.

In einem kleinen Rundkolben wurden 15—20 gr. Eisenpulver mit etwas Essigsäure angerieben bis ein dicker Brei entstanden ist; man wartet bis eine lebhafte Wasserstoffentwicklung einsetzt; wenn dies nicht der Fall ist, erwärmt man das Kölbchen etwas auf dem Wasserbade. Zu dem Gemisch gibt man nun allmählich in kleinen Portionen das Pyrazolon hinzu und man sorgt, dass das Gemisch immer breiartig und warm bleibt, indem man von Zeit zu Zeit einige Tropfen Essigsäure hinzugibt, auf dem Wasserbade erwärmt und mit einem Glasstab gut rührt. Wenn man mit der Zugabe von Pyrazolon fertig ist, lässt man das Kölbchen noch ¼—½ Stunde lang auf dem Wasserbade stehen. Dann giesst man das Reaktionsgemisch in eine geräumige Porzellanschale und fällt das Eisen mit Sodalösung als Carbonat, wobei auch ein Teil des Aminokörpers ausfällt. Nach dem Abnutschen und Trocknen bei 80—90° wird mit Aether extrahiert. Aus dem Filtrat, in welchem der grösste Teil sich befindet, wird derselbe auf folgende Weise isoliert:

Das Filtrat wird kurze Zeit gekocht, wobei das noch vorhandene Eisen als Hydroxyd ausfällt, dann aus demselben durch Filtration befreit. Die Lösung wurde nachher vorsichtig tropfenweise mit Salzsäure neutralisiert, wobei ein grauweisser Niederschlag ausfällt. Dieser wird in den Scheidetrichter gebracht und mit Aether aufgenommen.

Die aetherische Lösung wird über Nacht mit Potasche getrocknet und am nächsten Tag der Aether abdestilliert, wobei die Base in weissen Nadeln ausfiel, welche sich in der Luft schwach rötlich färben.

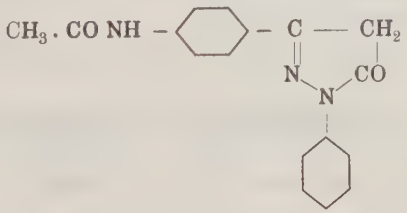
Aus Aether umkristallisiert, besass der Aminokörper den Smp. 159—160°: Ausbeute 20—25 %.

II. Die Reduktion des oben erwähnten Pyrazolons wurde auch mittelst Natriumsulfid in alkoholischer Lösung durchgeführt. 5 gr. Pyrazolon wurden in 50—100 cm³ Alkohol gelöst und am Rückflusskühler mit einer Lösung von 15 gr. Natriumsulfid in 20 cm³ Wasser versetzt und weiter während 4—5 Stunden gekocht. Nach dieser Zeit wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure versetzt, wobei kleine Teile unveränderten Pyrazolons, sowie Schwefel sich ausschieden. Das salzsaure Filtrat wurde bis zum Trocknen auf dem Wasserbade eingedampft; das zurückgebliebene, ziemlich stark verunreinigte Chlorhydrat, wird in wenig Wasser aufgelöst und die Base wird mittelst Natriumsulfit in Freiheit gesetzt; dann wird sie mit Aether aufgenommen etc. wie beim Versuch I. Ausbeute etwa 40 %.

Analyse:

0.1066 gr. Substanz ergaben 15.85 cm³ N bei 17° und 744 mm Hg
gefunden 16.81 % N,
berechnet für $C_{15}H_{13}ON_3$: 251. 16.74 % N.

19. (1) Phenyl (3) p-acetylaminophenyl (5) pyrazolon.



2,5 gr. ($^1/_{100}$ Mol.) Aminoderivat wurden in etwa 200 cm³ Aether aufgelöst und mit 1,5 gr. Essigsäureanhydrid versetzt und längere Zeit stehen gelassen. Es fällt sofort das Acetylderivat in weissen zu Büscheln angeordneten Nadeln aus. Aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert zeigt es einen Smp. von 210°.

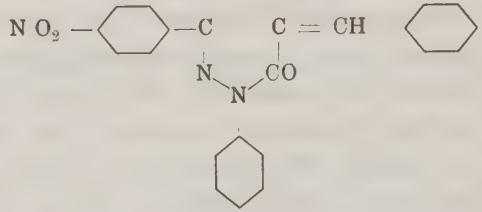
Analyse:

0.1324 gr. Substanz ergaben 16,55 cm³ N bei 15° und 741 mm Hg

gefunden: 14.19% N,

berechnet für $C_{17}H_{15}N_3O_2$ Mol. Gew. 293: 14.34 % N.

20. (1) Phenyl (3) p-nitrophenyl (4) benzyliden (5) pyrazolon.



Aequivalente Menge von Phenylnitrophenylpyrazolon und Benzaldehyd wurden während ¼—½ Stunde in einem Oelbad bis auf 220° erhitzt, wobei eine tiefrote Schmelze entstand, welche beim Abkühlen schön kristallinisch erstarrte. Sie wurde ein paar Mal mit Alkohol digeriert, wobei die entstandene Benzoesäure entfernt wurde. Der so erhaltene Benzylidenkörper lässt sich gut umkristallisieren, zuerst aus Eisessig und dann aus Benzol. Er stellt hellrote kleine Nadeln vom Smp. 218—219°. In Alkalien ist er unlöslich.

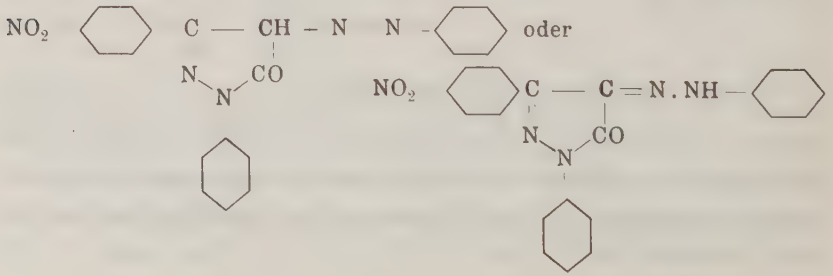
Analyse:

0.1836 gr. Substanz ergaben 18.60 cm³ N bei 13° und 736 mm Hg

gefunden: 11.53%,

berechnet für $C_{22}H_{15}N_3O_3$: Mol. Gew. 379: 11.39%.

21. (1) Phenyl (3) p-nitrophenyl (4) azobenzol (5) pyrazolon.



Die aus 1 gr. Anilin nach den üblichen Diazotierungsmethoden bereitete Diazoniumchloridlösung, wurde unter turbinieren in eine alkalische Lösung von 2.81 gr. Pyrazolon gegossen, wobei die stark gefärbte Pyrazolonlösung eine hellere Farbe annimmt. Nach halbstündigem Rühren ist die Kupplung beendet, man säuert die alkalische Lösung mit verdünnter Essigsäure oder Salzsäure an, wobei der Farbstoff reichlich ausfällt.

Aus Benzol umkristallisiert zeigt der Körper orangerote Nädelchen, welche den Smp. 239—240° zeigten.

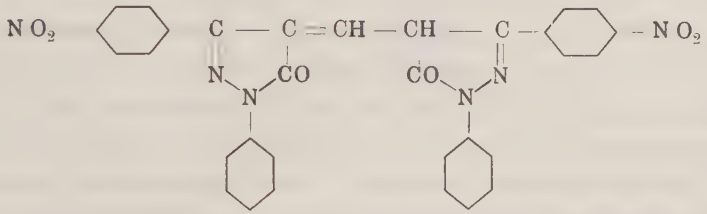
Analyse:

0.1688 gr. Substanz ergaben 27.15 cm³ N bei 13° und 737 mm Hg

gefunden: 18.33% N,

berechnet für $C_{21}H_{15}N_5O_3$: Mol. Gew.: 385: 18.19% N.

22. Methenylbis (1) phenyl (3) p-nitrophenyl (5) pyrazolon.



I. 4 gr. des Pyrazolons wurden mit so viel Essigsäureanhydrid versetzt, bis in der Wärme alles Pyrazolon glatt aufgelöst war, was etwa 15—16 cm³ entspricht. In diese Lösung werden nun 2 gr. Orthoameisensäureester zugegeben und am Rückflusskühler während 1—2 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten scheidet sich das Methenylderivat in orangegelben kleinen Nadeln aus, welche nach dem Abnutschen und Auswaschen mit Alkohol und nachherigem Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid den Smp. 283—284° besassen.

II. Man erhält auch das Methenylderivat indem man das Pyrazolon und den Ester in einem Oelbad bis auf 210—220° während ½ Stunde am Rückflusskühler erhitzt. Das Gemisch wird mit Alkohol gut gewaschen und somit geht das unveränderte Pyrazolon in Lösung. Das Methenylderivat ist in Alkohol, Eisessig, Chloroform sehr schwer löslich, in konzentrierter Schwefel- und Salzsäure ist es löslich mit orangeroter Farbe;

durch Verdünnen mit Wasser erhielt man das Methenylderivat zurück. In Alkali ist es in der Kälte unlöslich.

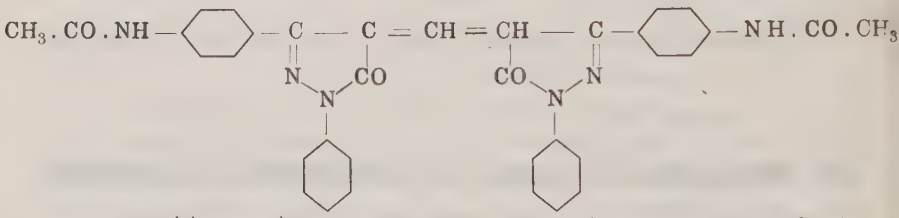
Analyse:

0.1110 gr. Substanz ergaben 14,6 cm^3 N bei 17 ° und 745 mm Hg

gefunden: 14.89 % N,

berechnet für $C_{31}H_{20}N_6O_6$: Mol. Gew. 572: 14.69 % N.

23. Methenylbis (1) phenyl (3) p-acetylaminophenyl (5) pyrazolon.



3 gr. ($^1/_{100}$ Mol.) Acetylaminoderivat wurden in der Wärme in 10—15 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1,4 ($^1/_{100}$ Mol) Orthoameisensäureaethylester versetzt und am Rückflusskühler gekocht. Ist die Essigsäureanhydridlösung ziemlich konzentriert, so fällt nach ¼stündigem Kochen das Methenylderivat aus. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Am besten lässt es sich aus viel Essigsäureanhydrid umkristallisieren und zwar in orangeroten kleinen Nadeln. Smp. 317 °.

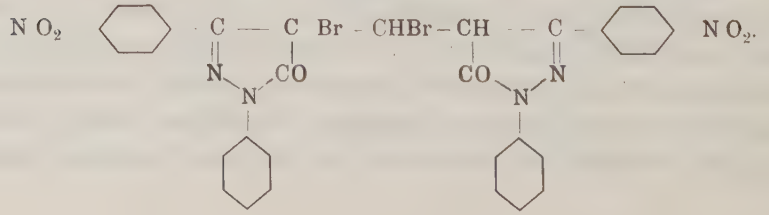
Analyse:

0.0990 gr. Substanz ergaben 12,6 cm^3 N bei 16 ° und 738 mm Hg

gefunden: 14.31 % N,

berechnet für $C_{35}H_{28}N_6O_4$: Mol. Gew. 596: 14.10 % N.

24. Dibromid des Methenylbis (1) phenyl (3) p-nitrophenyl (5) pyrazolons.



Dieses Dibromid wurde genau nach der oben angegebenen Methode für das Dibromid des Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolons dargestellt. Zum Umkristallisieren des Körpers wurde ein Gemisch von Nitrobenzol und Benzin, oder Ligroin verwendet. Essigsäureanhydrid dient auch zum Umkristallisieren des Körpers. Das umkristallisierte Dibromid stellte schön orangerote Nadeln mit einem Smp. 308—310° dar; sie schmelzen unter leichter Zersetzung. In Alkalien ist der Körper unlöslich, wohl aber in alkoholischem Natron oder Kali.

Analyse:

0.0966 gr. Substanz ergaben 0.0498 gr. AgBr.

gefunden: 21.93 % Br.

berechnet für $C_{31}H_{20}N_6O_6Br_2$: Mol. Gew. 731,8: 21.84 % Br.

Zusammenstellung der Resultate.

Neu oder durch andere Methoden dargestellt und beschrieben wurden folgende Verbindungen:

1) (2') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyliden (5) pyrazolon.
2) (2') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyl (5) pyrazolon.
3) (4') oxybenzalbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon.
4) (4') oxy (1) phenyl (3) methyl (4) benzyl (5) pyrazolon.
5) Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolon.

Kupfersalz.

6) Methylenbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolonchlorhydrat.
7) Hexachlorderivat des Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolons.
8) Monobromid des Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolons.
9) Dibromid des Methenylbis (1) phenyl (3) methyl (5) pyrazolons.
10) Methenylbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureaethylester.
11) Methylenbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureaethylester.
12) Methenylbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäure.
13) Dibromid des Methenylbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureesters.
14) Hexachlorderivat des Methenylbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureesters.
15) Methylenbis (1) phenyl (5) pyrazolon (3) carbonsäureaethylesterchlorid.
16) (1) Phenyl (3) p-nitrophenyl (5) pyrazolon.
17) (1) Phenyl (3) p-nitrophenyl (4) nitroso (5) pyrazolon.
18) (1) Phenyl (3) p-aminophenyl (5) pyrazolon.
19) (1) Phenyl (3) p-acetylaminophenyl (5) pyrazolon.
20) (1) Phenyl (3) p-nitrophenyl (4) benzyliden (5) pyrazolon.
21) (1) Phenyl (3) p-nitrophenyl (4) azobenzol (5) pyrazolon.
22) Methenylbis (1) phenyl (3) p-nitrophenyl (5) pyrazolon.
23) Methenylbis (1) phenyl (3) p-acetylaminophenyl (5) pyrazolon.
24) Dibromid des Methenylbis (1) phenyl (3) p-nitrophenyl (5) pyrazolons.

Curriculum vitae.

Ich, Alexander Pappas, von Volo (Griechenland), wurde geboren am 26. September 1898 als Sohn des Kaufmanns Constantin Pappas und dessen Ehefrau Maria geborene Coutzagelis. Dort besuchte ich die Primarschule, das untere Gymnasium und das obere klassische Gymnasium und im Sommer 1915 bestand ich die Maturitätsprüfung. Im darauffolgenden Wintersemester immatrikulierte ich mich an der Universität von Athen, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Im Wintersemester 1916 immatrikulierte ich mich an der Technischen Hochschule in München, musste aber am Schluss des Sommersemesters 1917 gesundheitshalber München verlassen und widmete mich wieder seit dem Sommersemester 1918 dem Chemiestudium an der Universität Basel. Im Sommersemester, sowie im darauffolgenden Wintersemester 1918/19 arbeitete ich bei Herrn Prof. Dr. Fichter und am Schluss des Semesters bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen. In darauffolgenden Semestern belegte ich bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe das organische Praktikum und am Anfang des Sommersemesters 1920 bestand ich das organische Vorexamen. Seit dem 15. Mai 1920 war ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Sie fand im Januar 1922 ihren Abschluss.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Rupe für seine Anregungen und bewährten Ratschläge, die ich im Verlaufe dieser Arbeit von ihm erhalten habe, meinen wärmsten Dank auszusprechen. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

in München: K. Fischer, K. Giesenhagen, Hofer, Wanchot, Oebbeke, Rhode;
in Basel: A. L. Bernoulli, A. Buxtorf, F. Fichter, A. Hagenbach, H. Kreis, H. Preiswerk, P. Ruggli, H. Rupe, C. Schmidt, H. Zickendraht.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.